

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-061821

(43)Date of publication of application : 29.03.1986

(51)Int.Cl.

B29C 47/00
// C08J 5/18
B29K 23:00
B29L 7:00

(21)Application number : 59-184318

(71)Applicant : MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO

(22)Date of filing : 03.09.1984

(72)Inventor : TANAKA TERUTAKA
OHASHI SHINICHI

(54) MANUFACTURE OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE FILM OR SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive to prevent the dispersibility of film or sheet from becoming not uniform by a method wherein dispersion or mixture of powdered ultra-high-molecular polyethylene in organic solvent is kept above a certain temperature.

CONSTITUTION: Firstly, dispersion or mixture containing 10W60wt% of polyethylene is prepared by adding powder of ultra-high-molecular polyethylene with mean molecular weight of one million or more in organic solvent. Secondly, the dispersion or mixture is kept at a temperature of 80° C or higher in order to allow the ultra-high-molecular polyethylene to absorb some portion of the organic solvent. Thirdly, the dispersion or mixture is melted by being heated up to the temperature above the melting temperature of the dispersion or mixture in order to be extruded in the shape of film or sheet. Finally, the resultant film or sheet is heated in order to volatilize the organic solvent and, after that, cooled. The organic solvent is added to improve the workability of the polyethylene. If the content of the polyethylene is less than 10wt%, the strength of extrude is decreased, while if more than 60wt%, the extrusion of uniform film or sheet becomes difficult. In addition, if neither heating nor heat retaining of the dispersion or mixture is performed, the unsmooth bite of an extruder is resulted.

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-61821

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)3月29日
B 29 C 47/00 6653-4F
// C 08 J 5/18 CES 8115-4F
B 29 K 23:00 4F
B 29 L 7:00 4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 超高分子量ポリエチレンフィルム又はシートの製造方法

⑮ 特 願 昭59-184318

⑯ 出 願 昭59(1984)9月3日

⑰ 発 明 者 田 中 輝 隆 土浦市小松2丁目10番1号
⑱ 発 明 者 大 橋 慎 一 土浦市国分町7番45号
⑲ 出 願 人 三菱モンサント化成株 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
式会社
⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

超高分子量ポリエチレンフィルム又はシート

の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンからなるフィルム又はシートを製造するにあたり、上記超高分子量ポリエチレンの粉末を、有機溶媒に加え、ポリエチレンが10～60重量%の分散物又は混合物とする工程

上記分散物又は混合物を80℃以上の温度に保持して、有機溶媒の一部を超高分子量ポリエチレンに吸収させる工程

上記分散物又は混合物を、それらの溶融温度よりも高い温度に加熱し溶融させてフィルム状又はシート状に押出す工程

押出されたフィルム又はシートを加熱して前記有機溶媒を揮散させる工程、及び上記フイ

ルム又はシートを冷却する工程よりなることを特徴とする超高分子量ポリエチレンフィルム又はシートの製造方法。

3 発明の詳細な説明

「発明の属する技術分野」

本発明は、超高分子量ポリエチレンフィルム又はシートの製造方法に関するものである。更に詳しくは、平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンから、表面が平滑なフィルム又はシートを効率よく製造する方法に関するものである。

「従来の技術」

平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンは、自己潤滑性、耐摩耗性、低温特性などの優れた特性を持つているにもかかわらず、溶融粘度が高すぎるために目的物への成形加工が困難であつた。

従来知られている超高分子量ポリエチレンの成形法は、(1)粒径が数十ミクロンないし数百ミクロンの微粉末状のものを、長時間をかけて焼

結し、棒状または板状の焼結体としたのち、これら焼結体からフィルム状物又はシート状物を切り出す方法、(ii)超高分子量ポリエチレンを有機溶媒に溶解し、キャスト法によりフィルム化又はシート化する方法、(iii)粉末状の超高分子量ポリエチレンを有機溶媒に加えて得られる分散物又は混合物を、押出してフィルム又はシート化し、有機溶媒を揮散させる方法、等が提案されている。

上記(i)の方法は、生産性が極めて悪いという欠点があり、(ii)の方法によるときは、超高分子量ポリエチレン溶液の粘度が高いため取扱難く、かつ、溶液は温度条件の選択によつては結晶が析出する等不安定である等の欠点がある。又、(iii)の方法は、上記(i)及び(ii)の方法にみられる欠点を解消するものとして、本出願人によつて提案されたものであるが、有機溶媒へ超高分子量ポリエチレンを加えるとき、その量が特定値以下例えば40重量%以下の場合には、超高分子量ポリエチレンが有機溶媒に均一になじみに

有機溶媒に加え、ポリエチレンが10～60重量%の分散物又は混合物とする工程、

上記分散物又は混合物を80℃以上の温度に保持して、有機溶媒の一部を超高分子量ポリエチレンに吸収させる工程、

上記分散物又は混合物を、それらの溶融温度よりも高い温度に加熱し溶融させて、フィルム状又はシート状に押出す工程、

押出されたフィルム又はシートを加熱して前記有機溶媒を揮散させる工程、及び上記フィルム又はシートを冷却する工程よりなることを特徴とする超高分子量ポリエチレンフィルム又はシートの製造方法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において超高分子量ポリエチレンとは、デカリンのような溶媒に溶解して測定した粘度平均分子量が、100万以上のものをいう。平均分子量が100万に満たない高分子量ポリエチレンは、通常の成形用ポリエチレンに比べて溶融粘度が高いとはいふものの、通常の成形技

術で成形できるので、本発明方法を採用する必要はない。原料の超高分子量ポリエチレンは、粒径が数十ミクロンないし数百ミクロンの微粉末状のものが、市販されており、これを使用することができる。

「発明が改良しようとした問題」

本発明者等は、以上の点を改良した平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンからなる、表面が平滑なフィルム又はシートを、効率よく製造する方法につき鋭意検討した結果、有機溶媒と粉末状の超高分子量ポリエチレンから分散物又は混合物を調製する際、該分散物又は混合物を一定温度以上に保持することによつて、前記超高分子量ポリエチレンの分散性不均一の問題を解消しようとの知見を得て本発明に到達した。

「問題点を解決するための手段」

しかして、本発明の要旨とするところは、平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレンからなるフィルム又はシートを製造するにあたり、上記超高分子量ポリエチレンの粉末を、

術で成形できるので、本発明方法を採用する必要はない。原料の超高分子量ポリエチレンは、粒径が数十ミクロンないし数百ミクロンの微粉末状のものが、市販されており、これを使用することができる。

本発明方法によるときは、まず第一工程で、上記粉末状ポリエチレンを、有機溶媒に加え、両者をまぜ合わせ、分散物又は混合物とする。原料の超高分子量ポリエチレンを、常温で、有機溶媒に加え、両者をまぜ合わせるの、原料の超高分子量ポリエチレンの加工性を向上させるためである。

この際に使用できる有機溶媒としては、超高分子量ポリエチレンを溶解ないし膨潤する能力をもつものの中から選ぶのがよい。このような能力をもつ有機溶媒の具体例としては、p-キシレン、デカリン、オクタリン等の炭化水素、テトラクロルエタン等のハロゲン化炭化水素があげられる。これら例示は、本発明を制限するものではない。

有機溶媒に加える粉末状の超高分子量ポリエチレンは、分散物又は混合物の10～60重量%の範囲とする。超高分子量ポリエチレンの量が10重量%より少ないときは、次の押出工程で得られる押出物の強度が弱くなりすぎて取り扱いが難かしくなるばかりでなく、後の有機溶媒を回収する工程で多大なエネルギーを要し、著しく不経済である。他方、60重量%より多いときは、得られる分散物又は混合物は、次の押出工程で均一なフィルム又はシートとして押し出すのが困難であるか、不可能となり、好ましくない。分散物又は混合物は、上記10～60重量%の範囲内において超高分子量ポリエチレンの量が多いときは、少量の水を含んだ小麦粉のように、粉末が湿潤化して小塊状に固まつた状態を呈し、少ないときはスラリー状を呈し、超高分子量ポリエチレンが有機溶媒中にじままないで、浮遊した状態となる。

しかして、この状態のままの分散物又は混合物を、フィルム又はシートに成形するために、

本発明方法によるときは、次の工程で、上記分散物又は混合物を、分散物又は混合物の熔融温度より高い温度に加熱し、熔融させて、フィルム状又はシート状に押出す。本発明において、「分散物又は混合物の熔融温度」とは、ASTM D 3417-82 に記載された示差走査熱量法による融解熱の測定法に準拠し、昇温速度10℃/分の条件下で測定したときピークを示す温度をいう。

分散物又は混合物の熔融温度は、溶媒の種類、超高分子量ポリエチレンの分子量、溶媒と超高分子量ポリエチレンとの比率によつて変わる。例えば、重量平均分子量が約300万の超高分子量ポリエチレンを50重量%含有するパーキシンとの混合物では、熔融温度は120℃であり、同じ分子量の超高分子量ポリエチレンを60重量%含有するデカリンとの混合物では121℃である。分散物又は混合物の熔融温度は、あらかじめ測定して、確認しておくのがよい。

押出機に装入する場合に、前記のように、食い込みが不円滑となる。そこで、本発明は、次の工程で、前記の方法で調製した分散物又は混合物を80℃以上に加熱、保持することによつて、有機溶媒の一部を超高分子量ポリエチレンに吸収させ、超高分子量ポリエチレンの有機溶媒に対する親和性を付与する操作を行うものである。80℃以上の温度に加熱するには、局部加熱を避け、有機溶媒の損失を防止するために還流冷却装置付の外装蒸気加熱容器によるのが好ましい。加熱温度は、有機溶媒の種類、超高分子量ポリエチレンの粒径、含有重量%等により、80～250℃の範囲で選ぶことができる。又、加熱時間は加熱温度にもよるが、1～60分の範囲で選ぶことができる。このような加熱処理により、分散物又は混合物は、有機溶剤と超高分子量ポリエチレンとが均一に混合つてドライブレンド状乃至はウェットブレンド状となり、後記の押出し工程における押出機への装入時の食い込みがより一層円滑に行れる。

分散物又は混合物を加熱する温度が、これらについて実測した熔融温度より低いときは、分散物又は混合物は熔融せず、フィルム状又はシート状に押出すことができない。

分散物又は混合物を加熱し、熔融させるには、従来熱可塑性樹脂を加熱し、熔融させるのに用いられている押出機を、そのまま使用することができる。また、分散物又は混合物をフィルム状又はシート状に押出すには、従来熱可塑性樹脂をフィルム状又はシート状に押出すのに用いられているT-ダイ、スリットダイ、サーキュラーダイ等を、そのまま使用することができる。

上記工程で押出されたフィルム又はシートは、有機溶媒を含有しているので、次の工程で、押出されたフィルム又はシートを加熱して、有機溶媒を揮散させる。この際の加熱温度は、フィルム又はシートに含まれている有機溶媒の種類、量、フィルム又はシートの厚さ等によつて、100～300℃の範囲で選ぶことができる。加熱温度が100℃より低いときは、溶媒揮散

速度が遅く好ましくなく、 300°C より高いときは、溶媒の揮散速度は速くなるが超高分子量ポリエチレンの劣化がひどくなり、好ましくない。

押出されたフィルム又はシートを加熱するには、離型剤を塗布した紙、スチールベルト等で保持しつつ加熱する方法、フィルム又はシートの幅方向両端部を保持しつつ加熱する方法等、いずれであつてもよい。また、この際の加熱方法は、熱風による方法、赤外線、遠赤外線を用いる方法等があげられる。更に、加熱したロール群の間を通過させる方法であつてもよい。

フィルム又はシートから揮散された有機溶媒は、回収し、再使用するのが好ましい。

有機溶媒を揮散させたフィルム又はシートは、次に常温附近まで冷却する。フィルム又はシートを冷却するには、自然放冷でもよいし、冷却した空気を吹き付ける、冷却したロール群の間を通過させる等の強制冷却であつてもよい。

冷却したのち、又は冷却する際、表面を平滑

生産性が格段に優れている。

- (2) 本発明方法によるときは、有機溶媒と粉末状超高分子量ポリエチレンとよりなる混合物又は分散物は、調製が容易であり、常温で分散液や粉体と同様に取り扱うことができ、従来法(1)に較べ、工程が格段に簡素化されている。更に、(1)の方法に較べ、分散物又は混合物を押出機に装入する際の食い込みが極めて円滑に進むので、押出し操作が安定して行われ、品質の優れたフィルム又はシートを得ることができる。

「実施例」

以下、本発明を実施例にもとづいて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。

実施例1

ハイゼックス・ミリオン240M（三井石油化学工業㈱製、重量平均分子量が約300万の超高分子量ポリエチレンであつて、平均粒子径約100ミクロンのもの）を、p-キシレン

させるためにロールで圧延するとかの後加工を行なつてもよい。

このようにして得られた超高分子量フィルム又はシートは、ロール状に巻き取り、一定の長さにして切断して、次の使用に供することができる。

本発明方法によつて得られる超高分子量ポリエチレンフィルム又はシートは、その特性である自己潤滑性、耐摩耗性、低温特性等を生かして、各種のガasket、パッキング、ライニング、テープ、包装資材等の用途に使用することができる。

「発明の効果」

本発明方法は、次のように特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は、極めて大である。

- (1) 本発明方法では、前記従来法(1)のように、原料微粉末状物を焼結体とし、この焼結体からフィルム状物又はシート状物を切り出す方法を採用しないので、この従来法(1)に較べ、

にポリエチレンの濃度が50重量%になるように加え、常温で、両者をまぜ合わせてスラリー状の分散物を得た。

次に、このスラリー状分散物を攪拌しながら 120°C に加熱し、同温度に5分間保持した。この操作により、p-キシレンの一部が超高分子量ポリエチレン粉末に吸収されて、スラリー状からドライブレンド状（乾燥した混合物の状態）となつた。

この混合物について、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製、型式DSC-1）を用い、ASTM D 3417-82に準じた方法で（昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ）ピークを示す温度（分散物の溶融温度）を測定したところ、 120°C であつた。

この分散物を、スリットダイ（幅40mm、スリット厚さ0.5mm）を装着した1インチ単軸押出機（L/D=16）を用い、シリンダー温度 160°C 、ダイ温度 180°C の条件下にシール状に押出した。その結果、混合物の押出機への

食い込みは円滑に行うことができ、又、押出し操作も安定しており、平均押出速度 5 m/分 で幅 40 mm 、厚み 0.7 mm 程度のシート状押出物を得た。このシート状押出物を、 180°C に温度調節した加熱炉内で 10 分間加熱し、溶媒の p -キシレンを揮散させた。

ついで、このシート状押出物を加熱炉から取出して室温迄冷却し、幅 38 mm 、平均厚み 0.6 mm の超高分子量ポリエチレンシートを得た。

実施例2

ハイゼックス・ミリオン240M(実施例1におけると同種)を、 p -キシレン中にポリエチレンの濃度が 30 重量%になるように加え、
 \times
 常温で、両者をまぜ合せ、スラリー状の分散物を得た。

次に、このスラリー状分散物を攪拌しながら 120°C に加熱し、同温度に 5 分間保持した。この操作により、 p -キシレンの一部が超高分子量ポリエチレン粉末に吸収されて、スラリー状からウェットブレンダー状(湿潤化した混合物

径約 100 ミクロンのもの)を、 p -キシレンにポリエチレンの濃度が 45 重量%になるように
 \times
 常温で、両者をまぜ合せて、スラリー状の分散物を得た。次に、このスラリー状分散物を攪拌しながら 120°C に加熱し、同温度に 5 分間保持した。この操作により、 p -キシレンの一部が超高分子量ポリエチレン粉末に吸収されて、スラリー状からドライブレンダー状となつた。この混合物について、実施例1に記載の方法で溶融温度を測定したところ、 118°C であつた。

この混合物を、実施例1で用いたのと同じ押出機を使用し、シリンダー温度 160°C 、ダイ温度 180°C の条件下にシート状に押出した。その結果、混合物の押出機への食い込みは順調で、又、押出し操作も安定しており、平均押出速度 4.7 m/分 で幅 40 mm 、厚み 0.6 mm 程度のシート状押出物を実施例1の場合と同様の条件で加熱炉内で加熱処理して、溶媒の p -キシレンを揮散させたのち室温迄冷却し、幅 38 mm 、平均厚み 0.4 mm の超高分子量ポリエチレンシ

の状態)となつた。

この混合物について、実施例1に記載の方法で溶融温度を測定したところ、 115°C であつた。

この混合物を、実施例1で用いたのと同じ押出機を使用し、シリンダー温度 150°C 、ダイ温度 180°C の条件下にシート状に押出した。その結果、混合物の押出機への食い込みは順調で、又、押出し操作も安定しており、平均押出速度 5.2 m/分 で幅 40 mm 、厚み 0.6 mm 程度のシート状押出物を得た。このシート状押出物を、 180°C に温度調節した加熱炉内で 10 分間加熱し、溶媒の p -キシレンを揮散させた。ついで、このシート状押出物を加熱炉から取出して室温迄冷却し、幅 38 mm 、平均厚み 0.4 mm の超高分子量ポリエチレンシートを得た。

実施例3

ハイゼックス・ミリオン240M(三井石油化学工業㈱社製、重量平均分子量が約 300 万の超高分子量ポリエチレンであつて、平均粒子

トを得た。

比較例

と
 上記実施例4と同一条件で、 p -キシレンと超高分子量ポリエチレンとから調製したスラリー状の分散物を、加温処理なしに実施例4で用いたのと同じ押出機により、同一押出しを行つたところ、押出機への分散物の食込みが円滑にいかず、押出しが安定せず、断続的であり、均一なシート状押出物を得ることができなかつた。

出願人 三菱モンサント化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)